

⑪ Numéro de publication:

0 289 390
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 88400936.6

⑥ Int. Cl. 4: **G 21 F 9/06**

⑳ Date de dépôt: 18.04.88

31355 U.S. PTO
10/758240
011604

③① Priorité: 28.04.87 FR 8706004

④③ Date de publication de la demande:
02.11.88 Bulletin 88/44

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur: Cailly, Francinet
42/52 rue de Villiers de l'Isle Adam
F-75020-Paris (FR)

Leveque, Alain
18, rue de Général Guillaumat
F-17000- La Rochelle (FR)

Sabot, Jean-Louis
3, Avenue Pascal
F-78600-Maisons/Laffitte (FR)

⑦④ Mandataire: Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets
Chimie 25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑤④ Procédé d'élimination de la radioactivité d'effluents par extraction liquide-liquide.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour l'élimination de la radioactivité et notamment du radium d'une solution aqueuse par extraction liquide-liquide.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on met en contact la solution avec une phase organique comprenant au moins un extractant choisi dans le groupe des β -dicétones fluorées notamment.

On récupère après séparation des phases, une phase organique chargée en radium et une phase aqueuse purifiée.

EP 0 289 390 A1

Description

PROCEDE D'ELIMINATION DE LA RADIOACTIVITE D'EFFLUENTS PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

La présente invention concerne un procédé pour l'élimination de la radioactivité et plus précisément du radium, d'une solution aqueuse contenant un nitrate, par extraction liquide-liquide.

De nombreux procédés hydrométallurgiques conduisent à des effluents radioactifs qu'il est nécessaire de traiter de façon à abaisser leur radioactivité en dessous d'un seuil imposé par la législation pour leur rejet dans les voies fluviales ou en mer.

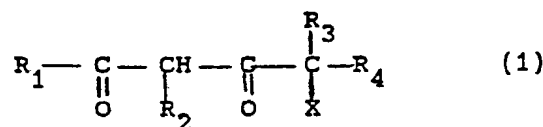
On peut citer comme exemple de ces procédés les traitements, comportant notamment une lixiviation, des minerais uranifères ou de minerais de terres rares tels que la monazite ou l'apatite. Au cours de ces procédés, on récupère des composés d'uranium ou de terres rares et des effluents comportant en particulier du radium 226 et 228 en milieu nitrate notamment. Or, les réglementations les plus sévères imposent pour ces effluents une teneur maximale en radium d'au plus 30 p Ci/l pour le radium 228 et 10 p Ci/l pour le radium 226.

Un traitement connu pour la récupération de ces éléments radioactifs consiste en la précipitation d'un composé très peu soluble tel que le sulfate de baryum. On obtient ainsi un solide contenant les espèces radioactives que l'on peut transporter vers un centre de traitement de déchets radioactifs.

Cependant cette technique de précipitation est coûteuse car le réactif ne peut être recyclé. Par ailleurs, il peut dans certains cas être trop peu efficace, notamment dans le cas d'effluents en milieu nitrate, les nitrates étant des agents complexants du radium.

L'objet principal de l'invention est donc un procédé permettant d'éliminer très efficacement le radium dans un effluent.

Dans ce but le procédé selon l'invention d'élimination de la radioactivité d'une solution aqueuse comprenant un nitrate et du radium, est caractérisé en ce qu'on met en contact ladite solution avec une phase organique initiale comprenant au moins un extractant choisi dans le groupe des produits de formule (1) :



dans laquelle

R₁ est un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, substitué ou non par un halogène, ou un hétérocyle ;

R₂ est l'hydrogène ou un radical alkyle ;

X est un halogène ;

R₃, R₄ sont identiques ou différents et peuvent être l'hydrogène, un halogène ou un radical alkyle substitué ou non par un halogène ; puis on récupère une phase organique finale chargée en radium et une phase aqueuse substantiellement purifiée en radium.

Le procédé d'extraction liquide-liquide de l'invention permet ainsi une élimination très poussée du radium et l'obtention d'effluents satisfaisant aux normes les plus sévères sur la radioactivité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description et de l'exemple concret mais non limitatif qui va suivre.

La solution aqueuse de départ contient donc du radium en milieu nitrate.

La quantité de radium peut varier dans une large gamme allant par exemple de 10 pCi/l à 10 µCi/l. Habituellement cette quantité se situe au voisinage de 1 µCi/l.

L'invention, comme indiqué plus haut, s'applique à un milieu nitrate. Généralement la solution aqueuse contient un nitrate d'ammonium ou un nitrate alcalin. La concentration en nitrate est habituellement d'au moins 0,5 M plus particulièrement au moins 1 M et peut varier par exemple entre 0,5 et 5 M et notamment 1 et 3 M.

Le pH de la solution aqueuse de départ est en principe au moins égal à 7, notamment compris entre 7 et 12 et plus particulièrement compris entre 7 et 9 pour un nitrate d'ammonium et 7 et 12 pour un nitrate alcalin. Au cas où le pH de la solution aqueuse à l'origine serait inférieur à 7, on ajuste de préférence ce pH à la valeur d'au moins 7 par addition par exemple et suivant le cas d'ammoniaque ou d'un hydroxyde alcalin.

La phase organique initiale va maintenant être décrite plus précisément.

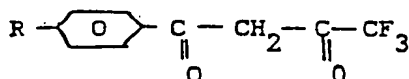
Cette phase comporte tout d'abord au moins un extractant. Cet extractant est choisi dans la famille des β-dicétones halogénées de formule (1) donnée ci-dessus. D'une manière préférée on utilise les β-dicétones fluorées, c'est-à-dire celles pour lesquelles le radical X est le fluor, l'halogène substituant des radicaux R₃ et R₄ pouvant être le fluor ou un autre halogène et on emploie plus préférentiellement celles pour lesquelles X, R₃ et R₄ représentent tous le fluor.

La nature du radical R₁ peut varier largement. Ce peut être un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, éventuellement substitué par un halogène notamment un fluor. R₁ peut être aussi un hétérocycle du type par exemple thényle, furoyle, pyrroyle.

A titre d'exemple, on peut citer la fluoroacétylacétone, la difluoroacétylacétone, la trifluoroacétylacétone, la propionyltrifluoroacétone, l'isovaléryltrifluoroacétone, l'heptanoyltrifluoroacétone, la benzoyltrifluoroacétone,

la thénoyl-2 trifluoroacétone, la p-fluorobenzoyltrifluoroacétone, la p-phénylbenzoyltrifluoroacétone, la β -naphthoyltrifluoroacétone, la furoyle-2-trifluoroacétone, la phénylacétyltrifluoroacétone, la phényle-3 propionyltrifluoroacétone, la p-méthylbenzoyltrifluoroacétone, la p-éthylbenzoyltrifluoroacétone.

Selon une variante particulière de l'invention on peut utiliser les β -dicétones fluorées de formule (1) dans laquelle R₁ est un radical phényle substitué par un radical alkyle de 1 à 25 atomes de carbone et plus préférentiellement les β -dicétones fluorées de formule :



avec R radical alkyle tel que défini juste ci-dessus.

D'une manière avantageuse, la phase organique comporte en outre un diluant dans lequel l'extractant se trouve en solution.

Comme diluant on peut utiliser seul ou en mélange des composés tels que les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les solvants halogénés tels que par exemple le kérosène, le SOLVESSO[®], les produits du type FLUGENE[®].

Cette même phase organique peut aussi contenir un modificateur qui peut être par exemple un alcool à chaîne longue (de 6 à 14 atomes de carbone) ou un alkylphénol.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la phase organique initiale contient aussi un agent synergique qui est un composé choisi dans le groupe des agents organophosphorés neutres. Plus précisément, ce composé est choisi dans le groupe des phosphates, phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphines et en particulier les dérivés alkyles, aryles ou alkylaryles de ceux-ci.

Dans le cas des phosphates on peut citer le tributylphosphate.

Pour les phosphonates, on peut mentionner par exemple le dibutyl butyl phosphonate (DBBP), le di-éthyl-2 hexyl (éthyl-2 hexyl)phosphonate (DEHEHP), le bis (β chloroéthyl) vinyl phosphonate, le tétra-éthyl décylène diphosphonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 - \text{OP} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, le tétra-éthyl butylène diphosphonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 - \text{OP} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, le tétra-isopropyl méthyl méthylène diphosphonate $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{OP} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{PO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$.

En ce qui concerne les phosphinates on peut utiliser le dioctylméthylphosphinate, le di(éthyl-2 hexyl)éthyl - 2 hexyl phosphinate.

Pour les oxydes de phosphine on peut citer par exemple les oxydes de di-n-hexylmethoxyoctylphosphine (DHMOPO), de tri-n-butyl phosphine (TBPO), de trioctylphosphine (TOPO), de triéthyl-2 hexylphosphine, le mélange d'oxydes de phosphine commercialisé sous la marque CYANEY 923.

Un autre agent synergique possible peut être un composé du type sulfoxyde.

Pour les sulfoxydes, on citera le diheptylsulfoxyde et le méthyldodécylsulfoxyde.

La concentration du ou des extractants et éventuellement de l'agent synergique dans le diluant peut être comprise entre 10 et 90 % en poids environ. Cette concentration est fonction notamment des propriétés physiques que l'on souhaite obtenir pour la phase organique initiale.

La quantité d'agent synergique mis en oeuvre peut varier dans de larges proportions, notamment entre 0,1 et 10 fois la quantité en poids d'extractant.

La température à laquelle se fait la mise en contact de la solution aqueuse et de la phase organique initiale, n'est pas critique. Cette température peut être imposée par le procédé qui donne lieu à la solution aqueuse radioactive à traiter. Elle peut aussi dépendre de la nature de l'extractant utilisé. En pratique, cette température ira de l'ambiante à 80°C environ.

La mise en contact entre les deux phases précitées et l'extraction se fait d'une manière connue dans un appareillage du type mélangeur-décanteur ou colonne par exemple.

Avantageusement, l'extraction est réalisée en continu et à contre-courant sur plusieurs étages.

Après la mise en contact, on obtient une phase organique finale chargée en radium et une phase aqueuse dont la teneur en radium est extrêmement faible par exemple inférieure à 20 pCi/l.

La phase organique pourra ensuite être réextraite par une solution aqueuse acide, par exemple par une solution d'acide nitrique avec un rapport phase organique/phase aqueuse très élevée.

La phase organique pourra être recyclée à l'extraction et la phase aqueuse obtenue après la réextraction et chargée en radium, pourra être soumise à tout traitement connu pour récupérer cet élément.

Un exemple concret va maintenant être donné.

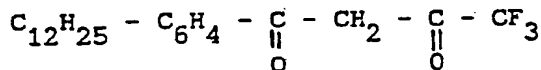
EXEMPLE

On part d'un effluent de composition suivante :

NH_4NO_3 200 g/L

Ra^{228} 1 $\mu\text{Ci/l}$

On met en contact sous agitation 1l de cette solution trois fois successivement avec à chaque fois 0,5 litre d'un solvant à base de LIX 51 produit commercialisé par HENKEL CHEMICAL et de formule :



à 200 g/l, et de TOPO à 200 g/l dilué dans du kérosène. Au cours de l'agitation on introduit la quantité d'ammoniaque concentrée nécessaire pour atteindre pH = 8,2.

Après décantation et séparation des phases, on obtient un effluent de nitrate d'ammonium contenant

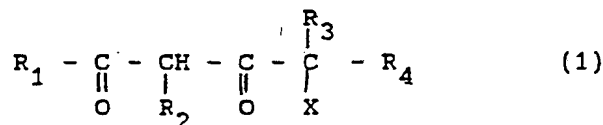
$\text{NH}_4 \text{NO}_3 = 190 \text{ g/l}$

$\text{Ra}^{228} \leq 20 \text{ pCi/l}$ (limite de détection)

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

Revendications

1. Procédé d'élimination de la radioactivité d'une solution aqueuse comprenant un nitrate et du radium, caractérisé en ce qu'on met en contact ladite solution avec une phase organique initiale comprenant au moins un extractant choisi dans le groupe des produits de formule (1) :



dans laquelle :

R_1 est un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, substitué ou non par un halogène, ou un hétérocycle,

R_2 est l'hydrogène ou un radical alkyle ;

X est un halogène ;

R_3 , R_4 sont identiques ou différents et peuvent être l'hydrogène, un halogène ou un radical alkyle substitué ou non par un halogène ; puis on récupère une phase organique finale chargée en radium et une phase aqueuse substantiellement purifiée en radium.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'extractant est choisi dans le groupe des produits de formule (1) dans laquelle X est le fluor.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'extractant est choisi dans le groupe des produits de formule (1) dans laquelle X, R_3 et R_4 sont le fluor.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'extractant est choisi dans le groupe des produits de formule (1) dans laquelle R_1 est un radical aryle, éventuellement substitué par un radical alkyle comprenant de 1 à 25 atomes de carbone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique initiale comprend en outre un composé choisi dans le groupe des agents organophosphorés neutres ou des sulfoxydes.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé précité est choisi dans le groupe des phosphates, phosphonates, phosphinates, oxydes de phosphines.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase organique initiale comprend un diluant.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diluant est choisi dans le groupe comprenant les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les solvants halogénés.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique initiale comprend un modificateur.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse précitée est au moins égal à 7, notamment compris entre 7 et 12.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse précitée comprend un nitrate d'ammonium ou un nitrate alcalin.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en nitrate dans la solution aqueuse de départ est au moins 0,5 M, plus particulièrement au moins 1 M.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique finale est réextraite avec une solution aqueuse acide.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0936

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, 1975, page 344, abrégé no. 33438r, Columbus, Ohio, US; F. SEBESTA et al.: "Synergistic extraction of radium using 2-thenoyltrifluoroacetone and tributyl phosphate or trioctylphosphine oxide", & J. RADIOANAL. CHEM. 1975, 24(2), 337-43 * En entier *	1-7	G 21 F 9/06
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, 1973, page 201, abrégé no. 140158p, Columbus, Ohio, US; W.M. JACKSON et al.: "Distribution studies of radium and other metallic elements between thenoyltrifluoroacetone in methyl isobutyl ketone and aqueous solutions" * En entier *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			G 21 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-06-1988	Examineur NICOLAS H.J.F.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)